Ueber einige Producte

der

Einwirkung von schwefliger Säure

auf

Goldchlorid.

Von der philosophischen Facultät der Universität zu Rostock

genehmigte

Promotionsschrift

von

A. Haase.

Rostock.
Druck von Adler's Erben.
1869.

Das Verhalten der schwefligen Säure zu Goldchlorid, insoweit wohlcharakterisirte Verbindungen dabei resultiren, wurde zuerst von Himly (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX. p. 95.) näher untersucht, nachdem von demselben, und auch von Fordos und Gélis (ebendas. Bd. LVI. p. 252) die durch Einwirkung von unterschwefligsauren Alkalien auf Goldchlorid entstehenden unterschwefligsauren Goldoxydul-Doppelsalze erkannt waren. Dem Natronsalz geben Fordos und Gélis die Formel $Au\ O,\ S_2\ O_2 + 3\ (Na\ O,\ S_2\ O_2) + 4\ HO$., während Himly den Wassergehalt zu 5 Aequiv. angiebt. Letzterer dehnte seine Untersuchungen auch auf die schwefligsauren Doppelsalze aus und giebt folgende kurze Beschreibung von ihnen:

„Das Natronsalz ist ähnlich zusammengesetzt, wie das unterschwefligsaure Goldoxydul-Natron, es ist in Auflösung vollkommen farblos, durch Alkohol niedergeschlagen, beim auffallenden Lichte gelb wie Knallgold, beim durchfallenden roth wie Goldpurpur. Giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleies und mit Bleisalzen eine rothe vollkommen unlösliche Verbindung."

Später wurde von Himly (Chronik d. Universität zu Kiel. 1867. V. S. 45) auch die Zusammensetzung des Natronsalzes untersucht, und für dasselbe die Formel $Au\ O,\ SO_2, 3\ (Na\ O,\ SO_2) + 5\ HO$ aufgestellt.

Es mag gleich hier bemerkt sein, dass diese letztere, die Zusammensetzung des Natronsalzes betreffende Angabe mir erst nach Beendigung meiner Arbeit bekannt wurde.

An diese beiden Reihen von Goldoxydul-Doppelsalzen schliesst sich noch ein Goldoxydsalz, welches von Fremy (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX. p. 46) durch Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf goldsaures Kali erhalten und goldschwefligsaures Kali genannt wurde. Um später darauf Bezug nehmen zu können, führe ich hier die Haupteigenschaften des Salzes an, wie sie von Fremy beschrieben werden:

„Das goldschwefligsaure Kali ist fast unlöslich in alkalischer Flüssigkeit, aber in Berührung mit reinem Wasser löst es sich unter Zersetzung, entwickelt schweflige Säure und giebt zuerst eine farblose Lösung, aus welcher sich später metallisches Gold abscheidet. Bringt man goldschwefligs. Kali mit siedendem Wasser zusammen, so geht die soeben beschriebene Zersetzung viel rascher vor sich und die Wandungen des Glasgefässes überziehen sich mit einer glänzenden Goldschicht. Die Säuren zersetzen das goldschwefligs. Kali sogleich, wobei sich schweflige Säure entwickelt und metallisches Gold niedergeschlagen wird. Die organ. Substanzen reduciren das goldschwefligs. Kali. Bei längerem Aufbewahren selbst in zugeschmolzenen Röhren tritt Zersetzung ein.“

Die Analyse führte Fremy zu der Formel:

$$(KO)_5\,,\ (SO_2)_8\,,\ Au_2\ O_3\,,\ 5\ HO.$$

„Sucht man zu bestimmen“, fährt Fremy fort, „in welcher Weise die Elemente des goldschwefligs. Kali geordnet sind, so sieht man, dass dieses Salz durch die zwei folgenden Formeln dargestellt werden kann:

$$Au_2\ O_3\ (SO_2)_3 + 5\ (KO,\ SO_2) + 5\ HO.$$
$$KO,\ Au_2\ O_3 + 4\ [KO\ (SO_2)_2] + 5\ HO.$$

„Nach der ersten Formel wäre das goldschwefligs. Kali eine Verbindung von neutralem schwefligs. Kali mit neutralem schwefligsauren Goldoxyd. Aber alle Reactionen dieses sonderbaren Salzes gehen darauf hin, zu beweisen, dass das Gold, der Sauerstoff und der Schwefel sich darin in einer Weise geordnet finden, welcher jene Formel nicht entspricht. Es ist in der That schwer, anzunehmen, dass die Goldsäure, welche sich mit Sauerstoffsäuren nicht verbindet,

und welche selbst sich wie eine wahre Säure verhält, sich gerade mit der schwefligen Säure verbinden könne, durch die sie so leicht reducirt wird.

„Die zweite Formel zeigt, dass das goldschwefligs. Kali betrachtet werden kann als eine Verbindung von 1 Aequiv. goldsaurem Kali mit 4 Aequiv. zweifach-schwefligs. Kali.

„Berücksichtigt man übrigens die Entstehungsweise, die Eigenschaften und die Zusammensetzung des goldschwefligs. Kali, so wird man geneigt, dieses Salz als eine Verbindung zu betrachten von Kali und einer ternären Säure, die aus Gold, Schwefel und Sauerstoff besteht, und es folglich als den Verbindungen nahestehend anzusehen, die ich durch Zusammenbringen der schwefligsauren und salpetrigsauren Salze erhalten und als sulfazotsaure Salze bezeichnet habe.“

Fremy hebt dann die Analogie in folgenden Punkten hervor: beide Reihen von Salzen werden auf gleiche Weise dargestellt, in beiden sind die allgemeinen Eigenschaften der Bestandtheile gleichsam maskirt, und beide zeichnen sich durch leichte Zersetzbarkeit aus, während Alkalien sie viel beständiger machen.

„Man kann also sagen“, schliesst Fremy, „dass das goldschwefligsaure Kali eine Art von sulfazotsaurem Salz ist, in welchem der Stickstoff durch Gold ersetzt wäre.“

Dies sind die bis jetzt bekannten Verbindungen der Oxyde des Goldes mit schwefliger Säure.

Von meinem verehrten Lehrer, dem Herrn Prof. Dr. F. Schulze, wurde ich nun auf das Verhalten einer mit schwefliger Säure behandelten Goldchloridlösung zu Ammoniak und auf die Wahrscheinlichkeit aufmerksam gemacht, dass auch das Gold, ähnlich dem Platin, fähig sei, ammoniakalische Substitutionsproducte zu bilden, und unternahm von diesem Gesichtspuncte aus eine Prüfung einiger hierbei resultirenden Verbindungen.

Leitet man in eine verdünnte, schwach saure Goldchloridlösung schweflige Säure, so wird alles Gold metallisch gefällt, was durch Erhitzen noch beschleunigt wird. Ein ganz anderes Verhalten zeigt jedoch eine Lösung von Goldchlorid in concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Sättigt man nämlich eine mässig verdünnte Goldchloridlösung mit Chlorwasserstoffsäuregas, und leitet dann schweflige Säure ein, so bleibt die Flüssigkeit, selbst beim Erwärmen, vollkommen klar (beim Verdünnen mit Wasser wird allerdings Gold gefällt). Die so erhaltene concentrirte Lösung wurde heiss mit Ammoniak übersättigt, es entstand ein voluminöser fleischfarbiger Niederschlag, und aus der überstehenden Flüssigkeit schied sich allmählich ein mennigrother Niederschlag ab, der jedoch nicht näher untersucht wurde.

Wurde dagegen die erhaltene Lösung erkalten lassen und langsam und unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung in concentrirte Ammoniakflüssigkeit getröpfelt, so entstand beim Einfallen eines jeden Tropfens ein Flimmern von sich ausscheidenden Krystallblättchen, welche sich zuerst zwar wieder lösten, bei weiterem Zusatz aber einen weissen, seidenglänzenden Niederschlag bildeten, der durch das Mikroskop in dünne regulär sechsseitige Tafeln zerlegt wurde. Bei diesem Verfahren muss Ammoniak in hinreichender Menge zugegen sein, um das Gemisch fortwährend alkalisch zu erhalten, da sich der grösste Theil des Goldes abscheidet, sobald die Flüssigkeit sauer wird. Ausserdem ist zum Gelingen dieses Versuches eine wesentliche Bedingung, dass das Verhältniss der absorbirten schwefligen Säure zu der Menge des angewandten Goldchlorids eine gewisse Grösse nicht übersteigt. Löst man nämlich Goldchlorid in viel concentrirter Chlorwasserstoffsäure und sättigt dann vollständig mit schwefliger Säure, so resultirt beim Eintröpfeln in Ammoniak eine farblose Lösung, aus der sich nur sehr spärlich obige Krystalle ausscheiden. Statt dessen findet sich in dieser letzteren Lösung ein anderes Salz, von dem weiter unten die Rede sein wird.

Die Schwierigkeit, dies richtige Verhältniss zwischen Gold und schwefliger Säure zu treffen, sowie die Gefahr, dass bei etwas unvorsichtigem Eintröpfeln in Ammoniak leicht etwas Gold metallisch abgeschieden wird, ausserdem die Umständlichkeit des ganzen Ver-

fahrens, gaben Veranlassung, nach einer anderen Methode zu suchen. — Es lag die Vermuthung nahe, dass schwefligsaures Ammon auf Goldchlorid ganz ebenso wirken würde, und in der That gab ein Versuch das gewünschte Resultat. Zu einer gelinde erwärmten Lösung von schwefligsaurem Ammon in concentrirtem Ammoniak wurde eine nicht zu verdünnte, möglichst neutrale Goldchloridlösung hinzugetröpfelt. Bei jedem Zusatz ensteht ein starker Niederschlag von Knallgold, welcher sich jedoch schnell wieder löst, während allmählig die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Färbung annimmt. Endlich kommt ein Zeitpunkt, bei dem dieselben oben erwähnten Krystallblättchen sich auszuscheiden anfangen. Nichts destoweniger kann man noch eine beträchtliche Menge Goldchloridlösung hinzutröpfeln, bis der entstehende Niederschlag von Knallgold sich nur noch sehr langsam wieder löst, nur ist auch hier Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit fortwährend stark ammoniakalisch bleibt. Rathsam ist es übrigens, gegen Ende der Operation das Goldchlorid nur sehr langsam nachzugeben, weil bei schnellerem Zusatz das Salz in so feinen Krystallen ausgeschieden wird, dass es sich nur sehr langsam auswaschen lässt. Es mag hier beiläufig erwähnt werden, dass man für Goldchlorid ebenso gut Knallgold anwenden kann; letzteres löst sich jedoch, selbst frisch bereitet, etwas langsamer in schwefligs. Ammon, als wenn es, wie es beim Eintröpfeln von Goldchlorid in eine ammoniakalische Lösung von schwefligs. Ammon der Fall ist, im Momente des Entstehens mit dem zersetzenden Agens in Berührung kommt. Auf diese Weise ist es leicht, eine hinreichende Quantität des Salzes darzustellen. Uebrigens scheidet sich nach einiger Zeit noch mehr davon aus, besonders wenn man für gute Abkühlung Sorge trägt, und falls sich beim Erwärmen viel Ammoniakgas verflüchtigt hat, noch etwas concentrirte Ammoniakflüssigkeit hinzufügt. Eine Zersetzung hat man, so lange der Niederschlag von der Flüssigkeit bedeckt ist, nicht so bald zu befürchten, wenn saure Dämpfe ferne gehalten werden. Wie bereits erwähnt, besteht der resultirende Niederschlag aus flachen regulär 6seitigen, also dem hexagonalen System angehörenden Tafeln mit schneeweissem Seidenglanz.

Das erhaltene Salz ist, wie schon aus seiner Darstellungsweise

hervorgeht, in Ammoniak schwer löslich, und zwar um so schwerer, je mehr dasselbe mit Ammoniakgas gesättigt ist. Wärme erhöht seine Löslichkeit darin beträchtlich; wurde nur mässige Wärme angewandt, so scheiden sich die Krystalle beim Erkalten unzersetzt wieder aus. Wird es aber einige Zeit hindurch mit Ammoniak zum Sieden erhitzt, so tritt Zersetzung unter Goldabscheidung ein, doch wurde einmal auch bemerkt, dass sich dabei eine geringe Menge eines krystallinischen gelben Niederschlages gebildet hatte.

Von Säuren wird es augenblicklich unter Entwickelung von schwefliger Säure und Abscheidung von Gold zersetzt.

In schwefligsaurem Ammon löst es sich leicht, indem es in ein anderes, später zu besprechendes Salz übergeht. Aus diesem Verhalten erklärt sich auch, warum sich beim ersten Versuch kein Niederschlag ausschied, wenn im Verhältniss zu dem angewandten Golde zu viel schweflige Säure in die Goldchloridlösung eingeleitet war.

In Wasser löst sich das Salz schwierig und unter Zersetzung, die Lösung wird schnell trübe und mit der Zeit scheidet sich alles Gold ab. Von heissem Wasser wird es viel schneller zersetzt. Es wurde deshalb zum Auswaschen verdünnte Ammoniakflüssigkeit angewandt, während der Luftzutritt möglichst verhindert wurde. Bei Zutritt von atmosphärischer Luft tritt, namentlich in feuchtem Zustande, sehr schnell Zersetzung ein und das Salz nimmt durch ausgeschiedenes Gold eine schwarze Farbe an. Das Salz wurde daher sogleich nach beendigtem Auswaschen ins Vacuum gebracht und über Schwefelsäure getrocknet. Es wurde zwar versucht, vorher durch Pressen zwischen Fliesspapier die Hauptmenge der anhaftenden Flüssigkeit zu entfernen, allein die kurze Einwirkung der Luft während dieser Manipulation genügt, um die Zersetzung einzuleiten. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln gelang es, ein Salz darzustellen, welches nach dem Trocknen fast rein weiss erschien, und sich bei Abschluss der Luft Wochen lang in diesem Zustande erhielt. Ob auch das Licht zersetzend auf das Salz wirkt, kann ich nicht mit Bestimmtheit angeben, doch deuten einige Beobachtungen darauf hin, dass unter Mit-

wirkung des Lichtes die Zersetzung an der Luft viel energischer vor sich geht.

Nachdem eine Vorprüfung die Abwesenheit von Chlor ergeben hatte, wurde die Analyse des Salzes auf folgende Weise ausgeführt.

I. Die Menge des Goldes wurde unmittelbar durch Glühen des Salzes ermittelt:

0,3912 grm. hinterliessen 0,2743 grm. Gold = 70,11 Proc.
0,8563 „ „ 0,6010 „ „ = 70,18 „
also im Mittel 70,14 Proc. Gold.

II. Um den Schwefel zu bestimmen, wurde derselbe in Schwefelsäure übergeführt, indem das Salz bei Gegenwart von freiem Kali mit Chamaeleon einige Zeit gekocht wurde. Das überschüssige Chamaeleon wurde mit Ameisensäure zersetzt und das ausgeschiedene Manganoxyd durch Filtriren entfernt. (Durch Lösen dieses gut ausgewaschenen Niederschlages in Oxalsäure und Prüfen mit Chlorbaryum ergab sich, dass von dem Mangan nur minimale Spuren von Schwefelsäure zurückgehalten waren.) Aus dem Filtrat wurde die nicht unbedeutende Menge Gold, welche von dem Chamaeleon in goldsaures Kali übergeführt war, nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Oxalsäure gefällt, und schliesslich die Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt übergeführt.

0,5172 grm. d. Salzes gaben 0,2921 Ba O,SO_3 = 0,0401 Schwefel = 7,7 Proc.
0,5310 „ „ „ „ 0,3107 „ = 0,0426 „ = 8 „
also im Mittel 7,85 Proc. Schwefel.

III. Zur Stickstoffbestimmung wurde das Varrentrapp-Will'sche Verfahren angewandt. Das durch Glühen mit Natronkalk resultirende Ammoniak wurde in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen, als Platindoppelsalz abgeschieden und aus dem beim Glühen zurückbleibenden Platin der Stickstoff berechnet. Um sicher zu sein, dass keine Verunreinigungen aus der angewandten Chlorwasserstoffsäure und dem Platinchlorid zur Vermehrung des Platinniederschlages beigetragen hätten, wurde eine der vorher angewandten gleiche Menge beider auf gleiche Weise für sich behandelt. Es entstand allerdings etwas Chlorammonium-Platinchlorid, doch betrug die Menge des Platin

nach dem Glühen nur 6 milligr., welche bei der Stickstoffbestimmung in Abzug gebracht wurden.

Auf diese Weise gaben:

0,5795 grm. d. Salzes 0,2938 grm. Platin = 0,04157 grm. N = 7,17 Proc.
0,6163 „ „ „ 0,3083 „ „ = 0,04362 „ „ = 7,07 „
also im Mittel 7,12 Proc. Stickstoff.

IV. Das Krystallwasser konnte nicht direct bestimmt werden, da einestheils das Salz beim Erhitzen Zersetzung erleidet, und ausserdem leicht schwefligs. Ammon verflüchtigt werden könnte. Ich musste mich deswegen begnügen, den Gesammtwasserstoff durch Ueberführung in Wasser zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde das in einem Schiffchen befindliche Salz mit chromsaurem Bleioxyd überschichtet, um die Schwefelsäure zu binden, und in einem Rohr verbrannt, welches zum grössten Theil mit Kupferoxyd gefüllt war, vorne aber eine etwa 15 Ctm. lange Schicht von metallischem Kupfer enthielt, um die gebildeten Oxydationsstufen des Stickstoffs zu zersetzen.

Während der Verbrennung wurde ein langsamer Strom von Stickstoffgas hindurchgeleitet. Dem Stickstoff wurde der Vorzug vor atmosphärischer Luft gegeben, um jede Oxydation des vorgelegten Kupfers durch letztere zu vermeiden. Bei der zweiten Bestimmung wurde unter sonst gleichen Umständen statt des Kupferoxyds chromsaures Bleioxyd angewandt.

0,3030 grm. d. Salzes gaben 0,0607 grm. Wasser = 0,00674 grm. Wasserstoff, entsprechend 2,22 Procent.

0,4630 grm. d. Salzes gaben 0,0890 grm. Wasser = 0,00988 grm. Wasserstoff = 2,13 Procent.

Das Mittel ergiebt 2,17 Proc. Wasserstoff.

V. Aus der Differenz ergiebt sich ein Gehalt von 12,7 Procent Sauerstoff.

Aus den so gewonnenen Zahlen gelang es mir nicht, eine denselben genau entsprechende Formel aufzufindeu, und es liegt die Vermuthung nahe, dass das Salz nicht rein genug war, um zuverlässige Resultate zu liefern. Ich muss mich deshalb darauf beschränken, einige Formeln aufzustellen, welche mit den gefundenen Zahlen eine wenigstens annähernde Uebereinstimmung zeigen.

Aus den Procentzahlen leiten sich folgende Verhältnisszahlen ab:

$$\text{Au}\ \frac{70{,}14}{196} = 0{,}3578 \text{ oder } 1$$

$$\text{N}\ \frac{7{,}12}{14} = 0{,}5085 \text{ „ } 1{,}42$$

$$\text{S}\ \frac{7{,}85}{16} = 0{,}4906 \text{ „ } 1{,}37$$

$$\text{H}\ \frac{2{,}17}{1} = 2{,}17 \text{ „ } 6{,}06$$

$$\text{O}\ \frac{12{,}7}{8} = 1{,}58 \text{ „ } 4{,}41$$

Nimmt man in dem Salz 3 Aeq. Gold an, so ergeben sich für die übrigen Elemente die Werthe:

Au = 3	wofür	anzunehmen	sein	würde:	Au = 3
N = 4,26	„	„	„	„	N = 4
S = 4,11	„	„	„	„	S = 4
H = 18,18	„	„	„	„	H = 16
O = 13,23	„	„	„	„	O = 15

Letzteren Zahlen entspricht die Formel:

$$NH_4\ O,SO_2 + 3\ (\overset{\frown}{NH_3\ Au}\ O,SO_2) + 3\ aq.$$

3 Au = 588	Procente	berechn.	69,6	gefunden:	70,14
4 N = 56	„	„	6,6	„	7,12
4 S = 64	„	„	7,5	„	7,85
16 H = 16	„	„	1,89	„	2,17
15 O = 120	„	„	14,2	„	—
844					

Nimmt man dagegen 5 Aeq. Gold an, so ergeben sich die Werthe:

Au = 5	wofür	zu	nehmen	wäre	Au = 5
N = 7,1	„	„	„	„	N = 7
S = 6,85	„	„	„	„	S = 7
H = 30,3	„	„	„	„	H = 25
O = 22,05	„	„	„	„	O = 23

Diesen Werthen würde die Formel entsprechen:

$$5\ (\overset{\frown}{NH_3\ Au}\ O,SO_2) + 2\ (NH_4\ O,SO_2) + 2\ aq.$$

5 Au	= 980	Procente berechn.	70,05	gefunden:	70,14
7 N	= 98	„	„	7,005	„	7,12
7 S	= 112	„	„	8,006	„	7,85
25 H	= 25	„	„	1,79	„	2,17
23 O	= 184	„	„	13,1	„	—
	1399					

Wie man sieht, stimmt der gefundene Schwefel- und Stickstoffgehalt nur annähernd mit dem, welchen die eine oder die andere Formel verlangt, und namentlich ist der Wasserstoff bedeutend höher gefunden. Ob Letzteres vielleicht, wenigstens theilweise, davon herrührt, dass beim Auswaschen des Salzes mit Ammoniak von diesem etwas absorbirt ist, oder ob dem Salze eine ganz andere Formel zukommt, muss ich einstweilen dahingestellt sein lassen.

Es fragte sich nun, ob es nicht ein Kalisalz von correspondirender Zusammensetzung gebe, allein einige dahin gehende Versuche blieben ohne Erfolg. Verfährt man mit Kali ebenso, wie bei der Darstellung des Ammoniaksalzes, fügt man also zu einer heissen Lösung von schwefligsaurem Kali, welches viel freies Kali enthält, Goldchlorid, so erhält man unter Abscheidung von ein wenig Gold eine klare Lösung, allein es entsteht kein schwerlösliches Goldsalz, höchstens scheidet sich bei sehr concentrirten Lösungen etwas schwefelsaures Kali aus. Derselbe Versuch wurde wiederholt, jedoch mit der Modification, dass schwefligsaures Kali angewandt wurde, welches statt mit Kalicaust. mit Ammoniak stark alkalisch gemacht war. Wurde zu dieser Flüssigkeit Goldchlorid getröpfelt, so bildete sich nach einigem Zusatz allerdings ein weisser krystallinischer Niederschlag, der jedoch bald aus Nadeln, bald aus den oben beschriebenen 6seitigen Tafeln bestand, bald beide Formen nebeneinander enthielt. Unter allen Umständen war er sehr reich an Gold und äusserst leicht zersetzbar. Wurde er auf ein Filter gebracht und mit Ammoniak etwas ausgewaschen, so genügten einige Tropfen Wasser, um augenblicklich Zersetzung herbeizuführen. Obgleich sich wohl ein Weg hätte finden lassen, um die Nadeln frei von den Tafeln zu erhalten, so wurde diese Untersuchung doch nicht weiter fortgesetzt, da sich Kali und Ammoniak bei ihrem Isomorphismus gegenseitig vertreten

können, so dass ein gemischtes Salz resultiren würde. Wohl aber möchte aus diesem Verhalten der Schluss gerechtfertigt erscheinen, dass Gegenwart von Ammoniak unerlässliche Bedingung zur Entstehung dieser Art von Verbindungen ist, und dass diese in der That ammoniakalische Substitutionsproducte sind.

Es wurde nun versucht, auf einem anderen Wege Aufschluss über die Natur des Salzes zu erhalten. Schon oben wurde erwähnt, dass beim Zutröpfeln von Goldchlorid zu schwefligsaurem Ammon zuerst eine klare Lösung entsteht; ausserdem wurde beobachtet, dass die Mutterlauge, aus der sich die 6seitigen Tafeln abgeschieden haben, viel stärker goldhaltig ist, als der Löslichkeit dieses Niederschlages in Ammoniak entspricht. Es erhellt hieraus, dass zunächst, so lange schweflige Säure reichlich vorhanden ist, ein anderes leicht lösliches Goldsalz gebildet wird, welches erst durch weitere Einwirkung von Goldchlorid in das schwerlösliche umgewandelt wird. Dass diese Umwandlung in der That stattfindet, geht unzweifelhaft aus dem Umstande hervor, dass sich der weisse Niederschlag leicht in schwefligsaurem Ammon löst, und dass diese Lösung nicht nur dieselben Reactionen zeigt, sondern auch unter dem Mikroskop der freiwilligen Verdunstung überlassen, dieselben Krystalle eines Goldsalzes giebt wie die Mutterlauge des schwerlöslichen Salzes.

Dies leicht lösliche Ammoniaksalz darzustellen, um aus dessen Zusammensetzung vielleicht Schlüsse auf die des schwerlöslichen Salzes ziehen zu können, machte ich mir zur nächsten Aufgabe, und fand dann, wie von vornherein zu vermuthen war, dass es zu den schwefligsauren Goldoxydul-Doppelsalzen gehört, deren Existenz schon vor langer Zeit von Himly nachgewiesen war. Da ich damals von der weiteren Forschung Himly's über die Zusammensetzung dieser Salze keine Kenntniss hatte, stellte ich mir diese Untersuchung zur nächsten Aufgabe, und wenn ich im Folgenden etwas näher auf diese Reihe von Salzen eingehe, obgleich bereits Himly eine Formel dafür aufgestellt hatte, so mag dies aus dem Grunde nicht ungerechtfertigt erscheinen, weil bis jetzt noch nichts über ihre Reindarstellung bekannt geworden ist.

Da von diesen Doppelsalzen gerade das Natronsalz wegen seiner

Löslichkeitsverhältnisse am leichtesten dargestellt werden kann, und zugleich als Ausgangspunkt zur Reindarstellung der übrigen Alkali-Doppelsalze dient, so wählte ich vorzugsweise dieses zur Untersuchung und werde einstweilen nur dieses in's Auge fassen.

Das am nächsten liegende Verfahren zu seiner Darstellung ist wohl das Analogon von dem, welches bei der Darstellung des zuerst besprochenen schwerlöslichen Ammoniaksalzes befolgt und auch von Fordos und Gélis bei der Darstellung der ganz ähnlichen unterschwefligsauren Doppelsalze angewandt wurde.

a. Tröpfelt man zu einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natron langsam eine möglichst neutrale Goldchloridlösung und erwärmt die Mischung, so verschwindet die anfangs gelbe Farbe vollständig und man erhält eine farblose Lösung, welche auch auf weiteren Zusatz von Goldchlorid so lange farblos bleibt, als noch schweflige Säure disponibel ist. Zu beachten ist auch bei dieser Methode, dass dem schwefligsauren Natron eine hinreichende Menge von caust. Natron zugesetzt ist, um die Flüssigkeit alkalisch zu erhalten, da sich ein grosser Theil des gebildeten Goldsalzes zersetzt, sobald die Flüssigkeit sauer wird. So vorsichtig man jedoch auch operiren mag, wird man bei diesem Verfahren schwerlich vermeiden können, dass eine nicht unbeträchtliche Menge von Gold als Oxydul abgeschieden wird. Ausserdem hat man kein sicheres Kennzeichen, wann genug Gold hinzugefügt ist, da bei grossem Ueberschuss von Natron sich goldsaures Natron bildet, welches auch nur sehr schwach gefärbt ist. Aus diesem Grunde gebe ich dem folgenden Verfahren den Vorzug:

b. Zu einer stark alkalischen Lösung von goldsaurem Natron, welche während der ganzen Operation auf einer dem Siedepunkt nahen Temperatur erhalten wird, giebt man in kleinen Antheilen saures schwefligsaures Natron. Bei jedem Zusatz färbt sich die Flüssigkeit dunkel, und es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, welcher goldschwefligsaures Natron ist, entsprechend dem von Fremy untersuchten goldschwefligsauren Kali. Man wartet mit weiterem Zusatz von schwefligsaurem Natron, bis dieser Niederschlag wieder verschwunden ist, und fährt auf diese Weise fort, bis bei neuem Zusatz

der gelbe Niederschlag nicht mehr entsteht, und die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint.

c. Eine unwesentliche Modification, welcher ich jedoch bisher keinen Vortheil abgewinnen konnte, besteht darin, in eine concentrirte stark alkalische Lösung von goldsaurem Natron direct schweflige Säure einzuleiten. Ich führe sie hier nur an, weil es so vielleicht möglich wäre, sogleich ein annähernd reines Salz zu erhalten. Bei diesem Versuche wurde schweflige Säure eingeleitet, während das goldsaure Natron auf 40^0—50^0 erwärmt wurde. Anfangs entstand, wie oben, der gelbe Niederschlag, an dessen Stelle bei weiterem Einleiten ein purpurrother Niederschlag auftrat. Jedenfalls war dies das verlangte Goldsalz; da ich jedoch eine Beimengung des gelben Niederschlages fürchten musste, so löste ich ihn durch Zusatz von Wasser wieder auf und setzte das Einleiten von schwefliger Säure noch etwas länger fort, worauf denn auch eine farblose Lösung resultirte.

Bemerkenswerth ist, dass das Salz, so lange es mit überschüssigem schwefligsauren Natron gemengt ist, durch freie schweflige Säure nicht zersetzt wird, selbst nicht beim Kochen. Man kann daher bei c. ohne Bedenken so lange schweflige Säure einleiten, bis die Flüskeit sauer reagirt.

Aus der so gewonnenen Lösung kann man nun leicht die Hauptmasse der beigemengten Salze durch Krystallisation entfernen, da diese in heissem Wasser bedeutend leichter löslich sind, als in kaltem, während die Löslichkeit des Goldsalzes in heissem Wasser bedeutend geringer zu sein scheint, als in kaltem. Lässt man daher die bei nicht zu starker Wärme eingedampfte Flüssigkeit langsam erkalten, so scheiden sich die beigemengten Salze in grossen Krystallen aus. Man wiederholt diese Operation, bis sich zugleich orangerothe Krystalle des Goldsalzes ausscheiden.

Lässt man von dieser Lösung einen Tropfen unter dem Mikroskop langsam verdunsten, so sieht man das Goldsalz in schönen purpurrothen Nadeln anschiessen. Es wurde versucht, durch fortgesetztes Umkrystallisiren ein reines Salz zu gewinnen, doch musste ich mich von der Fruchtlosigkeit dieses Verfahrens überzeugen. Uebrigens

wurde auch später bemerkt, dass die Beständigkeit des Salzes sich um so mehr vermindert, je mehr das beigemengte schwefligsaure Natron entfernt wird, so dass sich die Lösung des reinen Goldsalzes durch Eindampfen bei Zutritt der athmosphär. Luft gar nicht mehr concentriren lässt, ohne Zersetzung zu erleiden. Alkohol fällt aus der Lösung zuerst schwefelsaures und etwas schwefligsaures Natron, bei weiterem Zusatz wird das Goldsalz gefällt, aber noch vermischt mit viel schwefligs. Natron. So gefällt tritt der Dichroismus des Salzes recht deutlich hervor, wenn sich an der Wand eines Reagensglases eine dünne Schicht des Salzes ausgeschieden hat, es erscheint alsdann im reflectirten Lichte gelb und zuweilen sehr schön grün, im durchfallenden Lichte purpurroth. Diese Eigenschaft wurde übrigens schon von Himly beobachtet. Durch wiederholte Fällung mit Alkohol möchte allenfalls ein reines Salz erhalten werden können, jedenfalls jedoch erst nach vielen Wiederholungen. Es wurde daher nach einem anderen Wege gesucht, und ein solcher einfacher und sicherer in dem Verhalten des Salzes zum Baryt gefunden.

Fügt man nämlich zu dem unreinen Goldsalz vorsichtig Chlorbaryumlösung, so entsteht anfangs ein rein weisser Niederschlag von schwefelsaurem und später von schwefligsaurem Baryt. Bei weiterem Zusatz zeigt sich an der Einfallsstelle des Fällungsmittels jedesmal eine rothe Färbung, herrührend von einem ebenso gefärbten Niederschlage. Dieser verschwindet schnell wieder, wird jedoch auch zu einem kleinen Theil von dem weissen Niederschlage mit niedergerissen, so dass letzterer allmählich eine gelbliche Farbe annimmt. Man fährt mit dem Zusatz von Chlorbaryum so lange fort, bis kein weisser Niederschlag mehr hervorgebracht wird. Nachdem man filtrirt hat, überzeugt man sich durch Zusatz weniger Tropfen Chlorbaryum, ob in der That kein weisser Niederschlag mehr entsteht. War die Lösung des Salzes etwas verdünnt, so darf durch wenige Tropfen Chlorbaryum anfangs gar kein Niederschlag entstehen, erst nach einiger Zeit färbt sich die Flüssigkeit röthlich, und bei reichlichem Zusatz scheidet sich ein voluminöser purpurrother Niederschlag aus. Der erhaltene Niederschlag wurde schnell ausgewaschen, was sehr durch den Umstand erleichtert wird, dass er gut filtrirt und inzwischen

der Luftzutritt möglichst abgeschlossen. An den der Luft ausgesetzten Stellen erkennt man eine beginnende Zersetzung daran, dass der Niederschlag eine dunklere Farbe annimmt. Das Mikroskop lässt an demselben eine krystallinische Structur nicht erkennen, sondern zerlegt ihn nur in ein Aggregat kleiner Kügelchen. Aus diesem Grunde wurde eine Wasserbestimmung unterlassen und nur das Verhältniss der Bestandtheile unter sich ermittelt.

1. Um das Verhältniss des Goldes zum Baryt zu ermitteln, wurde eine Portion des frisch bereiteten Salzes mit kohlens. Ammon zersetzt, wodurch das Gold als entsprechendes Ammon-Doppelsalz in Lösung geht, während der Baryt als kohlens. Baryt ungelöst bleibt. Aus dem Filtrat wurde das Gold durch Ansäuern mit Schwefelsäure gefällt. Der kohlensaure Baryt wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und in schwefels. Bar. übergeführt.

Es wurden gefunden:

0,0705 grm. Gold und 0,1297 grm. schwefels. Bar., entsprechend 0,0851 Baryt.

Nimmt man 1 Aeq. Gold in dem Salze an, so findet man die Zahl der Aeq. von Baryt durch die Gleichung:

$$705 : 851 = 196 : x \,.\, 76{,}5$$
$$x = 3{,}09$$

wofür ohne Bedenken die Zahl 3 anzunehmen ist, so dass also auf 1 Aeq. Gold 3 Aeq. Baryt kommen.

2. Eine zweite Probe wurde zur Ermittelung des Verhältnisses zwischen Baryt und schwefliger Säure ganz ebenso mit kohlens. Ammon zersetzt. Der abgeschiedene kohlens. Baryt wurde nach geschehener Lösung in Chlorwasserstoffs. als schwefels. Baryt gefällt. In der durch kohlens. Ammon entstandenen Lösung wurde die schweflige Säure auf ganz gleiche Weise, wie oben bei dem Ammoniaksalz, mit Chamaeleon oxydirt und als schwefelsaurer Baryt gefällt. Gefunden wurden:

1,0203 schwefels. Baryt = 0,6699 Baryt und
1,3485 „ „ = 0,3704 schweflige Säure.

Nimmt man nach (1) 3 Aeq. Baryt an, so ergiebt sich das Verhältniss der schwefligen Säure durch die Gleichung:

$$6699 : 3704 = 3 \cdot 76{,}5 : x \cdot 32$$

$$x = 3{,}96 \text{ wofür } 4 \text{ zu nehmen ist.}$$

Es ergiebt sich hieraus, dass das Verhältniss der 3 Bestandtheile 1 : 3 : 4 ist, wonach das Salz der Formel entspricht:

$$\underline{Au}\ O,\ SO_2 + 3\ (\dot{B}a\ O,\ SO_2)\ (+ \text{aq. ?})$$

Dieses Barytsalz wurde nun zum Ausgangspunkte bei der Reindarstellung der Doppelsalze mit den Alkalien gewählt, indem dasselbe einfach durch kohlens. Alkali zersetzt wurde. Fügt man nämlich zu dem gut ausgewaschenen, noch feuchten Barytsalz eine Lösung von kohlens. Natron, so verschwindet die rothe Farbe; Baryt und Natron wechseln ihre Plätze, und das Natron-Goldsalz geht in Lösung, während kohlens. Baryt gefällt wird. Bei dieser Zersetzung muss man sehr vorsichtig verfahren, da die Umsetzung nicht augenblicklich erfolgt, so dass man Gefahr läuft, kohlens. Natron im Ueberschuss hinzuzufügen. Es wurde deshalb nur so viel kohlens. Natron angewandt, dass auch nach mehrstündigem Stehen der Niederschlag noch eine schwach röthliche Färbung behielt.

Aus der resultirenden Lösung konnte durch Eindampfen in der Wärme bei Luftzutritt das Salz nicht erhalten werden, da alsbald Zersetzung eintrat; ausserdem war dieser Weg schon deshalb zu verwerfen, weil der schwefligsaure Goldoxydul-Baryt in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so dass sich etwas unzersetztes Barytsalz dem Natronsalz beimengen würde. Ich zog demnach vor, mit Alkohol zu fällen. Schon bei geringem Zusatz von Alkohol wurden die geringen Beimengungen des Barytsalzes gefällt, welche durch Filtriren entfernt wurden, alsdann entstand erst durch Zusatz von viel Alkohol ein voluminöser Niederschlag, welcher nun reines schwefligs. Goldoxydul-Natron war. Frisch durch Alkohol gefällt hat es eine hellorangenrothe Farbe. Nachdem der Alkohol durch Auspressen zwischen Fliesspapier möglichst entfernt war, wurde das Salz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei es eine etwas dunklere Farbe annahm. Die Analyse des so getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

1. Zur Bestimmung des Goldes und Kali wurde eine Probe so lange mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis alle schweflige Säure ausgetrieben war. Es wird hierdurch alles Gold abgeschieden. Das Filtrat wurde eingedampft und geglüht, bis das Gewicht constant blieb.

a. 0,471 grm. gaben 0,2073 grm. Gold = 44 Proc.
und 0,2235 schwefels. Natron = 0,0976 Na O = 20,7 Proc.

b. 0,7287 grm. gaben 0,3210 grm. Gold = 44 Proc.
und 0,3425 grm. schwefels. Natron = 0,1495 Natron = 20,5 Proc.

2. In einer anderen Probe wurde die schweflige Säure bestimmt, indem dieselbe wie oben mit Chamaeleon oxydirt und als schwefelsaurer Baryt gefällt wurde:

0,4958 grm. gaben 0,5162 schwefels. Baryt, entspr.
0,1418 schweflige Säure = 28,5 Proc.

3. In einer dritten Probe wurde das Wasser, wie oben beim Ammoniaksalz, nach Art der Elementaranalyse bestimmt, da beim blossen Erhitzen an der Luft jedenfalls eine Oxydation und dadurch bedingte Gewichtszunahme stattgefunden hätte.

0,4023 grm. des Salzes lieferten 0,0244 grm. Wasser = 6,06 Proc.
0,4523 „ „ „ „ 0,0280 „ „ = 6,19 „

Sucht man für die gefundenen Werthe das Verhältniss der Bestandtheile auf, so findet man:

$$Au = \frac{44}{196} = 0{,}224 \quad \text{oder } 1 \quad \text{abgerundet } 1$$

$$NaO = \frac{20{,}6}{31} = 0{,}664 \quad „ \ 2{,}96 \quad „ \ 3$$

$$SO_2 = \frac{28{,}5}{32} = 0{,}890 \quad „ \ 3{,}97 \quad „ \ 4$$

$$HO = \frac{6{,}12}{9} = 0{,}680 \quad „ \ 3{,}03 \quad „ \ 3$$

und es ergiebt sich daraus die Formel:

$$Au\,O,\,SO_2 + 3\,(Na\,O,\,SO_2) + 3\,aq.$$

Proc. berechnet:		gefunden:
Au	= 43,36	44
Na O	= 20,57	20,6
SO_2	= 28,31	28,5
HO	= 5,98	6,12
O	= 1,76	—
geb. an Gold.		
	99,98	

Dass etwas zu viel Gold gefunden ist, rührt jedenfalls davon her, dass schon bei der Bereitung des Salzes eine geringe Zersetzung stattgefunden hat, in Folge derer sich etwas metallisches Gold, oder wahrscheinlicher Goldoxydul dem Salze beigemengt hat. Man erkannte dies auch an dem Umstande, dass das Salz sich nicht völlig klar in Wasser löste, sondern von fein zertheiltem Golde getrübt erschien.

Die Zusammensetzung des Salzes ist, wie man sieht, der des unterschwefligsauren Goldoxydul-Natron vollkommen analog, und unterscheidet sich von demselben nur durch den Wassergehalt. Wie oben angegeben, schreibt übrigens Himly dem Salze 5 Aequivalente Wasser zu, was vielleicht durch eine andere Darstellungsweise bedingt ist. Es mag gleich hier bemerkt werden, dass bei der Krystallisation des Salzes eine auffallende Erscheinung beobachtet wurde. Als von der wässrigen Lösung des reinen Salzes ein Tropfen unter dem Mikroskop der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, entstanden anfangs nur feine vollkommen farblose Krystallblättchen, welche bei fortschreitender Verdunstung des Wassers allmählig in die purpurrothen Nadeln übergingen. Es scheint demnach für das Salz noch eine andere Krystallform zu geben, welche reicher an Wasser ist. Das Salz löst sich in weniger, als gleichen Theilen Wasser. Durch Zutritt der athmosphärischen Luft tritt selbst bei dem getrockneten Salze allmählich Zersetzung ein, ungleich schneller jedoch in einer wässerigen Lösung des Salzes.

Die stärkeren anorgan. Säuren fällen unter Entwickelung von schwefliger Säure alles Gold, während organ. Säuren, selbst Essigsäure, das Gold nur unvollständig abscheiden. Oxalsäure übt in der

alkalisch gemachten Lösung des Salzes keine Wirkung, und selbst bei Zusatz von überschüssiger Oxalsäure wird das Gold nur theilweise gefällt. Bei den meisten dieser Zersetzungen überzieht das ausgeschiedene Gold die Wandungen des Gefässes mit einem sehr schönen glänzenden Spiegel.

Schwefelwasserstoff zu der neutralen Lösung gesetzt bewirkt keine Fällung, säuert man darauf mit Chlorwasserstoffs. an, so wird das Gold als Schwefelgold gefällt.

Gegen Metallsalze verhält sich das Natronsalz folgendermassen: Die Salze von Kalk, Strontian, Magnesia, Thonerde, Zink, Kupfer, Kobalt, Nickel bewirken keine Fällung.

Barytsalze geben den oben ausführlich besprochenen Niederschlag von schwefligs. Goldoxydul-Baryt.

Silbersalze bewirken im ersten Momente einen weissen Niederschlag, der aber sogleich gelb wird.

Bleisalze geben im ersten Moment einen fast völlig weissen Niederschlag, der sich aber schnell rothfärbt (wahrscheinlich erst durch Einwirkung des atmosphär. Sauerstoffs). Schon Himly beobachtete diese Reactionen mit Silber- und Bleisalzen, erwähnt aber nicht die Aenderung der Farbe.

Eisenoxydulsalze bewirken weder die Fällung eines Goldsalzes, noch eine Abscheidung von Gold.

Zinnchlorid giebt einen schmutzig gelben Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul scheidet Goldoxydul ab.

Das schwefligs. Goldoxydul-Kali

lässt sich auf ganz gleiche Weise aus dem Barytsalze darstellen. Es ist in Wasser noch leichter löslich, als das Natronsalz. Alkohol fällt es aus seiner wässerigen Lösung nur bei sehr allmähligem Zusatz krystallinisch in feinen weissen Nadeln, welche beim Trocknen eine gelbliche Farbe annehmen, bei etwas schnellerem Zusatz aber als eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit.

verhält sich in jeder Beziehung wie das Kalisalz. Leider reichte der erhaltene Vorrath des Salzes nicht zu einer Analyse aus, doch geht wohl aus der Darstellungsweise genugsam hervor, dass es dem Natronsalz vollkommen entspricht und sich von diesem höchstens durch den Wassergehalt unterscheiden könnte.

Wie schon oben erwähnt, findet sich dies Salz in der Mutterlauge des schwerlöslichen Ammoniaksalzes und resultirt auch bei Behandlung des letzteren mit schwefligs. Ammon. Dass dies in der That der Fall ist, beweist der Umstand, das die erwähnten Lösungen alle bei dem Natronsalz erwähnten characteristischen Reactionen geben. Ausserdem wurden auch darin dieselben Krystalle beobachtet beim Verdunsten unter dem Mikroskop, welche das reine schwefligs. Goldoxydul-Ammoniaksalz liefert.

Vergleicht man die Zusammensetzung des letzten Satzes mit der oben für das schwerlösliche Salz aufgestellten Formel, so beruhte die Bildung des letzteren einfach darauf, dass in der einen Atomgruppe das Goldoxydul durch Ammoniumoxyd vertreten wird, während in der anderen Atomgruppe in je einem Ammoniummolecul 1 Wasserstoff durch 1 Gold vertreten wird.

Das schwefligs. Goldoxydul-Ammoniak ist:

$$Au\ O,\ SO_2 + 3\ (NH_4\ O,\ SO_2) + 3\ aq.$$

Das schwerlösliche Salz würde sein:

$$NH_4\ O,SO_2 + 3\ (NH_3\ Au\ O,SO_2) + 3\ aq.$$

Soviel Wahrscheinlichkeit diese Umsetzung und die aufgestellte Formel auch für sich haben mögen, so weichen die gefundenen Procentzahlen doch zu weit von den verlangten ab, um ganz ohne Bedenken diese Zusammensetzung als richtig annehmen zu können. Andererseits deutet Manches darauf hin, dass zwischen diesem Am-

moniaksalz und dem goldschwefligs. Kali Fremy's eine gewisse Analogie bestehe. In ihren allgemeinen Eigenschaften stimmen beide Körper vollkommen überein. Beide werden auf ganz gleiche Weise erhalten (wenn man Knallgold betrachtet als eine dem goldsauren Kali entsprechende Ammoniakverbindung) und verwandeln sich durch Einwirkung von überschüssigem schwefligs. Alkali in Salze, welche derselben Reihe der Goldoxydul-Doppelsalze angehören. Ich muss mich einstweilen darauf beschränken, auf die Mängel der aufgestellten Formel aufmerksam gemacht zu haben; ob sie in der That der Natur des Salzes entspricht, muss weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.